

(19)



Europäisches Patentamt
Europäischer Patentamt
Officier européen des brevets



(11)

EP 0 528 557 B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication and mention
of the grant of the patent:
24.11.1999 Bulletin 1999/47

(51) Int Cl. 6: H01M 4/60, H01M 4/58,
H01M 10/40

(21) Application number: 92306899.3

(22) Date of filing: 29.07.1992

(54) Carbon/polymer composite electrode for use in a lithium battery

Kohlenstoff-Polymer-Verbundstoff-Elektrode für einer Lithiumbatterie

Electrode d'un composé de carbone/polymère pour une pile au lithium

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL
PT SE

(72) Inventor: Fauteux, Denis
Acton, Massachusetts 01720 (US)

(30) Priority: 29.07.1991 US 736295

(74) Representative: Deans, Michael John Percy et al
Lloyd Wise, Tregear & Co.,
Commonwealth House,
1-19 New Oxford Street
London WC1A 1LW (GB)

(43) Date of publication of application:
24.02.1993 Bulletin 1993/08

(56) References cited:
EP-A- 0 050 441 EP-A- 0 404 578

(73) Proprietor: VALENCE TECHNOLOGY, INC.
6781 San Jose, California 95119 (US)

EP 0 528 557 B1

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

was dried in vacuum at 100°C for 48 hrs., to a level of water content smaller than 100 ppm. Sixty-two grams of propylene carbonate (PC) of high purity, containing less than 50 ppm of water, was put in a double planetary mixer under inert atmosphere. To this PC, 1.5 g of high molecular weight (MW = 900,000) polyethylene oxide (PEO) containing less than 50 ppm of water was added. The mixer content was then heated to 60°C under an inert atmosphere and stirred at 60 rpm. The PC/PEO mix was stirred for about 0.5 hrs. or until the PEO was completely dissolved. Then 14 g of polyethylene glycol diacrylate (PEGDA), having a MW of 400-600 and a water content less than 50 ppm, and 2.5 g of trimethylolpropane ethoxylate triacrylate (TMPEOTA) of high MW and of water content less than 50 ppm was added and stirred until the mixture is homogenous. To this homogeneous mixture, 20 g of the predried carbon material was added. This composite anode precursor mix was stirred for 2 hrs. at 60°C under inert atmosphere so that the amorphous carbon particles became individually and homogeneously dispersed. Due to the nature of the carbon material, the viscosity of the composite anode precursor was higher than 10,000 cp at 75°C. The apparent density of the composite anode precursor was approximately 1.2 g/cm². Approximately 100 mg of this composite anode precursor was coated as a thin (75-85 mm) uniform layer on a 10 cm² surface treated nickel current collector of 25 mm thickness. This anode precursor laminate is then either cured through exposure to an electron beam (1-9 Mrad) or overcoated with the polymer electrolyte precursor, then cured by the same means.

[0034] A lithiated composite Li₈V₆O₁₃, based cathode (1.5 mAh/cm²) was mounted in front of the carbon based composite anode. The cell was discharged at current density of 100 mA/cm². Approximately 1.4 mAh/cm² capacity was observed during the first charge of the carbon based composite anode. Subsequent to this first charge of the carbon composite anode, the anode was discharged at the same current density, and approximately 50-60% of the charge capacity was available. Further cycling shows capacity decrease similar to what was observed in Li/V₆O₁₃ cells.

Claims

1. A carbon/polymer composite electrode comprising: a polymeric matrix; substantially amorphous carbon, namely carbon which is 80% or more non-crystalline or is microcrystalline in which 80% or more of the carbon microcrystals are in a random arrangement, homogeneously dispersed within and entrapped in said matrix; and, further contained in said matrix, an interpenetrating ionically conducting non-aqueous liquid comprising a solvent having an alkali metal salt dissolved therein.
2. An electrode according to Claim 1, further charac-

terised in that the substantially amorphous carbon is acetylene black or Shawinigan black.

3. An electrode according to Claim 1 or 2, further characterised in that the solvent is a low volatility aprotic solvent.
4. An electrode according to Claim 1, 2 or 3, further characterised in that the polymer is a conductive polymer.
5. An electrode according to any preceding claim, further characterised in that the polymer is formed at least in part from polyethylene oxide monomers.
6. An electrode according to any preceding claim, further characterised in that the solvent is selected from propylene carbonate, gamma-butyrolactone, 1,3-dioxolane, and 2-methyltetrahydrofuran.
7. An electrode according to any preceding claim, further characterised in that the substantially amorphous carbon has a surface area greater than about 20m²/g.
8. An electrode according to Claim 7, further characterised in that the substantially amorphous carbon has a surface area greater than about 50 m²/g.
9. An electrode according to any preceding claim, further characterised in that the substantially amorphous carbon has a particle diameter of less than about 5mm.
10. An electrode according to any preceding claim, further characterised in that the electrode contains intercalated lithium ions.
11. An electrochemical cell comprising a cathode, a polymeric electrolyte and an anode comprising an electrode according to any of Claims 1 to 10.
12. An electrochemical cell according to Claim 11, further characterised in that the cathode is a vanadium oxide composition containing intercalated lithium ions or LiCoO₂.

Patentansprüche

1. Kohlenstoff-/Polymer-Verbundelektrode, umfas send eine Polymermatrix, im wesentlichen amorp her Kohlenstoff, nämlich Kohlenstoff, der zu 80% oder mehr nichtkristallin oder der mikrokristallin ist, wobei 80% oder mehr der Kohlenstoffkristalle in ei ner zufälligen Anordnung vorliegen, homogen dispergiert und eingeschlossen in der Matrix; und wobei in der genannten Matrix ferner eine interpe-

- netrierende, ionisch leitende, nichtwässrige Flüssigkeit enthalten ist, die ein Lösungsmittel mit einem darin aufgelösten Alkalimetallsalz umfaßt.
2. Elektrode nach Anspruch 1, ferner dadurch gekennzeichnet, daß das im wesentlichen amorphe Kohlenstoff Acetylnschwarz oder Shawinigan-Schwarz ist. 5
3. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, ferner dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ein niedrigflüchtiges aprotisches Lösungsmittel ist. 10
4. Elektrode nach Anspruch 1, 2 oder 3, ferner dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein leitendes Polymer ist. 15
5. Elektrode nach einem der vorherigen Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens teilweise aus Polyethylenoxidmonomeren gebildet ist. 20
6. Elektrode nach einem der vorherigen Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ausgewählt ist aus Propylencarbonat, Gamma-Butyrolacton, 1,3-Dioxolan und 2-Methyltetrahydrofuran. 25
7. Elektrode nach einem der vorherigen Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, daß der im wesentlichen amorphe Kohlenstoff einen Oberflächenbereich von mehr als etwa 20 m²/g hat. 30
8. Elektrode nach Anspruch 7, ferner dadurch gekennzeichnet, daß der im wesentlichen amorphe Kohlenstoff einen Oberflächenbereich von mehr als etwa 50 m²/g hat. 35
9. Elektrode nach einem der vorherigen Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, daß der im wesentlichen amorphe Kohlenstoff einen Partikeldurchmesser von weniger als etwa 5 mm hat. 40
10. Elektrode nach einem der vorherigen Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode interkalierte Lithiumionen enthält. 45
11. Elektrochemische Zelle, umfassend eine Katode, einen Polymerelektrolyt und eine Anode, umfassend eine Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 10. 50
12. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 11, ferner dadurch gekennzeichnet, daß die Katode eine Vanadiumoxidzusammensetzung ist, die interkalierte Lithiumionen oder LiCoO₂ enthält. 55
- R e v i d c a t i o n s**
1. Electrode composite en carbone/polymère comprenant : une matrice polymère, du carbone sensiblement amorphe, c'est-à-dire du carbone dont au moins 80% est non cristallin ou qui est du carbone microcristallin dans lequel au moins 80% des micro-cristaux de carbone sont disposés de façon aléatoire, dispersés de façon homogène et emprisonnés dans ladite matrice; et dont ladite matrice contient en outre un liquide interpenetrant non aqueux à conduction ionique comprenant un solvant dans lequel est dissous un sel métallique alcalin.
2. Electrode selon la Revendication 1, caractérisée en outre en ce que le carbone sensiblement amorphe est du noir d'acétylène ou du noir de Shawinigan. 20
3. Electrode selon la Revendication 1 ou 2, caractérisée en outre en ce que le solvant est un solvant aprotique à faible volatilité.
4. Electrode selon la Revendication 1, 2 ou 3, caractérisée en outre en ce que le polymère est un polymère conducteur. 25
5. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en outre en ce que le polymère est formé au moins en partie de monomères d'oxyde de polyéthylène. 30
6. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en outre en ce que le solvant est sélectionné entre le carbonate de propylène, le gamma-butyrolactone, le 1,3-dioxolane, et le 2 méthyltétrahydrofuran. 35
7. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en outre en ce que le carbone sensiblement amorphe a une superficie supérieure à environ 20 m²/g. 40
8. Electrode selon la Revendication 7, caractérisée en outre en ce que le carbone sensiblement amorphe a une superficie supérieure à environ 50 m²/g. 45
9. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en outre en ce que le carbone sensiblement amorphe a un diamètre de particules inférieur à environ 5 mm. 50
10. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en outre en ce que l'électrode contient des ions de lithium intercalés. 55
11. Cellule électrochimique comprenant une cathode, un électrolyte polymère et une anode comprenant